

(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO00/11688

発行日 平成13年11月6日(2001.11.6)

(43)国際公開日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

H01G 9/025

H01G 9/00

301G

H01M 4/96

H01M 4/96

B

12/08

12/08

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁)

出願番号 特願2000-566864(P2000-566864)
(21)国際出願番号 PCT/JP99/04541
(22)国際出願日 平成11年8月23日(1999.8.23)
(31)優先権主張番号 特願平10-238420
(32)優先日 平成10年8月25日(1998.8.25)
(33)優先権主張国 日本(JP)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71)出願人 カネボウ株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(72)発明者 阪田 祐作
日本国岡山県岡山市学南町2丁目3番26号
(72)発明者 武藤 明徳
日本国岡山県岡山市津島中町1番2-RF
202号
(72)発明者 茨木 敏
日本国大阪府大阪市都島区友割町1丁目5
番90号鐘紡株式会社内
(72)発明者 小島 健治
日本国大阪府大阪市都島区友割町1丁目5
番90号鐘紡株式会社内

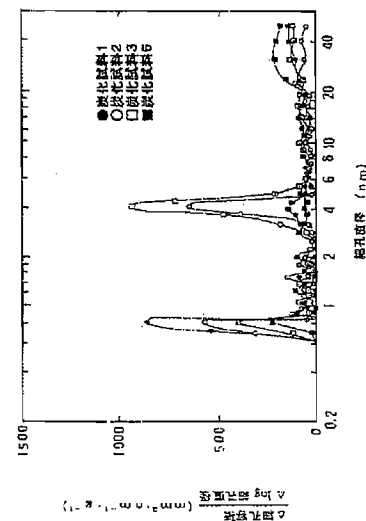
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極材及びその製造方法

(57)【要約】

メソポア領域に非常にシャープな細孔径分布を示し、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$, $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0~50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占めることを特徴とする、高静電容量、かつ大電流放電に適した電気二重層キャパシタあるいは電池等の電極材である。それら電極材は、炭素材または炭素前駆物質に、遷移金属、または遷移金属化合物の少なくとも一種を添加した後、600℃以上の温度で熱処理を行うことにより得られる。

第1図



【特許請求の範囲】

【請求項1】細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を占めることを特徴とする電極材。

【請求項2】細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲に細孔径分布の極大値を有することを特徴とする請求項1に記載の電極材。

【請求項3】X線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有することを特徴とする請求項1または2に記載の電極材。

【請求項4】遷移金属、または遷移金属化合物を $0.01 \sim 50 \text{ wt} \%$ 含有することを特徴とする請求項1～3に記載の電極材。

【請求項5】遷移金属、または遷移金属化合物が銅または銅の化合物であることを特徴とする請求項4に記載の電極材。

【請求項6】炭素材及び、または炭素材前駆物質に、遷移金属の少なくとも一種、または遷移金属化合物の少なくとも一種を添加した後、 600°C 以上の温度で、非酸化性雰囲気下で炭化または弱酸化性雰囲気下で賦活することを特徴とする、請求項1～5に記載の電極材の製造方法。

【請求項7】炭素材がヤシ殻炭、コークス、木炭、樹脂炭化物、竹炭化物及びそれらの混合物、または炭素材前駆物質がヤシ殻、石炭、木材、樹脂、竹及びそれらの混合物である請求項6に記載の電極材の製造方法。

【請求項8】樹脂炭化物がイオン交換樹脂炭化物、あるいは樹脂がイオン交換樹脂ある請求項7に記載の電極材の製造方法。

【請求項9】樹脂炭化物がフェノール樹脂炭化物、あるいは樹脂がフェノール樹脂である請求項7に記載の電極材の製造方法。

【請求項10】炭素材または炭素材前駆物質100重量部に対して遷移金属の少なくとも一種、または遷移金属化合物の少なくとも一種を遷移金属換算で $0.01 \sim 100$ 重量部添加することを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項11】遷移金属、または遷移金属の化合物が、金属粉末あるいは硝酸塩

、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、りん酸塩、臭化物、塩化物、りん化物、酸化物、水酸化物である請求項6～10のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項12】遷移金属が銅、鉄、コバルト、ニッケルである請求項6～11のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項13】請求項1～5に記載の電極材を用いた電池。

【請求項14】請求項1～5に記載の電極材を用いた電気二重層キャパシター。

【発明の詳細な説明】**技術分野**

本発明は、電池及び電気二重層キャパシター用の電極材、及びその製造方法、並びに電池、電気二重層キャパシターに関し、特に高静電容量、大電流放電特性を有する電気二重層キャパシターを構成するのに最適な電極材、及びその製造方法に関する。

背景技術

従来、種々の物質或いはイオン等に対して吸着能を示すものとして、粉末状活性炭、粒状活性炭や繊維状活性炭が知られており各種電池用電極材、あるいは浄水装置、脱臭装置、脱色装置などに充填される各種吸着材や、触媒担体などに広く用いられている。これらの活性炭は、従来、主としてヤシ殻や、石炭、木材、竹等を原料とする炭素材を水蒸気存在下あるいは、塩化亜鉛、水酸化カリウム等の存在下に賦活処理することによって製造され、微細な細孔を数多く有している。

これら微細孔について一般的には、細孔直径0.7 nm未満の細孔をサブミクロポア、細孔直径0.7～2.0 nmの範囲の細孔をミクロポア、細孔直径2.0～50 nmの範囲の細孔をメソポア、細孔直径50 nm以上の細孔をマクロポアと称する。

従来の活性炭の製造方法によれば、主に細孔直径が0.7～2.0 nmであるミクロポアおよび細孔直径が0.7 nm未満であるサブミクロポアの発達した活性炭が製造されるが、細孔直径が2.0～50 nmであるメソポアの形成が少なく、メソポアの細孔容積の比率は全体の10%に満たない。そのような活性炭は比表面積が大きく、分子サイズが2.0 nmより小さい分子の吸着能力に優れている半面、電気二重層キャパシタの電解質として用いられる有機化合物や無機化合物、及びこれらが溶媒和してよりサイズの大きくなった集合体を効率よく吸脱着することは出来ないという欠点がある。

また、吸着質の分子サイズに応じた吸脱着特性の観点からは、特定のサイズの細孔のみを有する活性炭の製造が望ましいが、メソポアに関して、特定の細孔領域に特異的な細孔径分布を有する吸着材は得られていない。

また、活性炭に各種遷移金属または遷移金属化合物を担持し、活性炭に吸着した物質を触媒的に分解する触媒機能を保持した活性炭、さらには高静電容量を有する電極材料も報告されているが前述のごとくメソポアに関して、特定の細孔領域に特異的な細孔径分布を有する遷移金属担持活性炭は得られていない。また、活性炭への各種遷移金属または遷移金属化合物の担持が活性炭製造後に各種遷移金属または遷移金属化合物を吸着させて行っているため、例えば、これらを電極材料として用いるために電解液に浸すと、担持金属が溶出する等の問題を生じるため、十分な電気特性、充放電の安定性を有する電極材料は得られていない。

近年、バックアップ電源、補助電源等として活性炭を電極材とした電気二重層キャパシタの需要が急成長しており、エレクトロニクス分野の発展とともに大きな注目を浴びている。

また、最近ではメモリーバックアップ電源のより一層の小型化に加えて、車載用電源として使われるような高容量、瞬時大電流供給用の補助電源としての2次電池の開発が望まれている。

活性炭は比表面積が大きく、かつ化学的に安定性が高いため、一般に、電気二重層キャパシタの分極性電極は正負両極とも活性炭を主体とする電極材が使用されている。

電気二重層キャパシタの静電容量は、電極材の比表面積、電極材の充填密度、電極材の内部抵抗等の影響を受けるが、特に電気二重層を形成する電解液中の電解質イオンの大きさと、電極材の細孔の大きさの関係が重要である。

電気二重層キャパシタのうち、有機溶媒系といわれるアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン等を利用したものでは、電極材の細孔直径2 nm以上の細孔が静電容量に関与しているといわれており、さらに硫酸を電解質とする水系の電気二重層キャパシタでも静電容量、電流密度等の性能は細孔直径2 nm以上の細孔が寄与していると考えられており、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0 ~ 5.0 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を有する活性炭は、電気二重層キャパシタ用電極材あるいは電池用電極材等として優れていることが期待できる

また、これら活性炭に遷移金属または遷移金属化合物を高分散させた金属担時活性炭を電極材として使用すると、電気二重層中に移動した電解質が活性炭中の遷移金属または遷移金属化合物中に取り込まれるため電気二重層単独の時に比較してさらに大きなエネルギーを貯蔵することができる。従って、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の範囲の細孔容積が細孔直径 2.0 ~ 50 nm の範囲の全メソポア容積の 15 % 以上を有し、遷移金属、または遷移金属化合物を 0.01 ~ 50 wt % 含有する活性炭は、電気二重層キャパシタ用電極材あるいは電池用電極材等として優れていることが期待できる。

電極材の細孔内表面に吸着したイオンにより形成される電気二重層の厚さは、約 1 nm 程度といわれているため、電気二重層を細孔内表面に一様に形成できる細孔の孔径としては 2 nm 以上が必要となるため、2 nm 以下のミクロ孔を主体とする従来の活性炭は高静電容量、大電流放電用の電極材には不適切である。さらに、2 nm 以下のミクロ孔を多く有する従来の活性炭では、溶媒和した電解質イオン等が細孔中を移動する速度も遅くなってしまうことが、高静電容量、大電流放電用の電極材には不適切な要因と考えられている。

従って、2 nm 以下のミクロ孔を主体とする従来の活性炭に遷移金属または遷移金属化合物を担時した活性炭においては、電気二重層を細孔内表面に一様に形成できる細孔を有さず、電解質イオン等が細孔中を移動する速度が遅くなってしまう等の理由により、遷移金属または遷移金属化合物中に大きなエネルギーを貯蔵し、このエネルギーを効率よく利用することができない。これらのことが従来の活性炭に遷移金属または遷移金属化合物を担時した活性炭が高静電容量、大電流放電用の電極材としては不適切な要因と考えられている。

また、金属-ハロゲン電池、例えば亜鉛-臭素電池は、両極活物質が資源的に豊富でありかつ安価であること、理論エネルギー密度が高いこと、液循環型であり電池出力を調整しやすいこと、低温作動水溶液系電池で保守管理が容易なこと等の優れた特徴を持つため近年急速に開発が進められており、正極表面処理材として活性炭が有効な材料として検討されている。しかし、この電池を実用化する

ためには幾つかの解決せねばならない点もある。その中でも放電時の正極におけるハロゲンの還元反応をいかにして迅速かつ有効に行うかが直接電池のエネルギー効率に影響するため、正極用の電極材として使用する活性炭の細孔を、直径2 nm以上のメソポアを主体にすることが重要な技術課題となっている。

これまでに、活性炭の細孔直径を大きくし、分子径の比較的大きい物質を吸着できる吸着材を製造する種々の試みがなされている。例えば、賦活工程を幾度も繰り返すことにより、細孔直径を大きくする方法があるが、その製造法では、全細孔容積に占めるメソポア領域の細孔容積の割合は低く、また、賦活工程を繰り返すことにより収率が低下するので好ましくない。

また、特開平5-302216号公報で開示されている比表面積 $0.1 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質繊維に酸化剤による親水化処理を施した後、アルカリ土類金属を担持せしめて、賦活処理を行なう炭素質繊維の改質方法では、孔径 $1.5 \sim 15 \text{ nm}$ の範囲に細孔は形成されるが、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を占めるものではなく、炭素材の微細構造の厳密な制御がなされていない。こうした炭素材は、広範な細孔分布を有し、吸着に効果的な細孔以外の余分な細孔が多数存在するために吸着効率が低下し、また、繊維密度が減少して強度も低下するという欠点を有している。

また、特開平5-000811号公報に開示されている活性炭素材料は、蛋白質または蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物、あるいはポリアクリロニトリル繊維状活性炭を原料とするため、不純物が多く、また、単に炭化あるいは水蒸気、炭酸ガス、酸素等で賦活処理するだけであるため、厳密な細孔径制御がなされていない等の欠点を有している。さらに、炭素純度が低いため電気伝導性が低く、電極材料用途にも適していない。

さらに、特開平5-294607号公報に開示されている低軟化点ピッチと金属化合物からなる混合物を炭素化処理及び賦活処理してなる金属含有活性炭の製造方法でも、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全

メソポア容積の15%以上を占めるものを得ることは出来ず、また、イッテルビウム化合物及び／又はイットリウム化合物等の希土類化合物を使用するので原料コストが高くなり経済的でないのが現状である。

また、特開平4-294515号公報に開示されているエネルギー貯蔵素子、および特表平6-503924号公報に開示されているスーパーコンデンサは、いずれも活性炭等の炭素質多孔体に遷移金属または遷移金属化合物を結合させているが、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を有する電極材ではなく高静電容量、大電流放電用の電極材としては不適切である。さらに、前述の公報に記載されている製造方法により多量の遷移金属または遷移金属化合物を活性炭等の炭素質多孔体に結合させるために高濃度の遷移金属または遷移金属化合物の溶液に該炭素質多孔体を接触させると、遷移金属または遷移金属化合物の分散が不十分で遷移金属または遷移金属化合物の凝集塊が生成し、該炭素質多孔体のミクロポアが閉塞したり、該炭素質多孔体の細孔表面に単に物理吸着している遷移金属または遷移金属化合物が電解質中に溶出するめ、電気二重層キャパシター用電極材として用いた際の性能が充分満足行くものとはならない。

上記のように、メソポア領域に細孔を形成させる従来の方法では、細孔直径 $X \pm 1.0 \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を有する電極材は得られておらず、厳密な細孔径制御が十分に出来ていないのが現状である。従って遷移金属または遷移金属化合物を担持した細孔直径 $X \pm 1.0 \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を有する電極材も得られていない。本発明は、上記の種々の問題点を解決するために成されたものであり、その目的は、メソポア領域において細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を有し、該範囲に細孔径分布の極大値を有し、好ましくはX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有し、遷移金属、または遷移金属化合物を0.01～50wt%含有

する電極材を得ることにある。また、本発明のさらなる目的は本発明の電極材の製造方法、並びに該電極材を用いた電池または電気二重層キャパシターを提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、炭素材及び、または炭素材前駆物質に、遷移金属の少なくとも一種、または遷移金属の少なくとも一種の化合物を添加した後、600℃以上の温度で、非酸化性雰囲気下で炭化または弱酸化性雰囲気下で賦活することにより、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占める電極材を見出し本発明を完成するに至った。さらには、該範囲に細孔径分布の極大値を有し、X線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有し、遷移金属、または遷移金属化合物を0.01～50 wt%含有することを特徴とする電極材を提供できることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占める電極材を提供するものである。さらに、該範囲に細孔径分布の極大値を有し、X線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材を提供するものである。さらに、遷移金属、または遷移金属化合物を0.01～50 wt%含有する電極材を提供するものである。さらに本発明は、それら電極材の製造方法、或は該電極材を用いた高静電容量、かつ大電流放電が可能な電気二重層キャパシタや大容量電池等を提供するものである。

本発明の電極材に於けるメソポアの形成メカニズムは明らかでないが、熱処理時に遷移金属の触媒作用により遷移金属周囲の炭素の骨格が一旦崩され、賦活ガスと炭素との反応速度が大幅に上昇し、あたかも遷移金属に浸食を受けるような状態となり、微細孔の形成、拡大、合体が進み、メソポアが形成されると推測されている。尚、その形成されるメソポアの大きさは遷移金属原子サイズと関連するものと推測される。また、メソポア形成時の原子再配列のため、一部黒鉛結晶が形成されるものと考えられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電極材は、特定の範囲に細孔径分布を有することにより、電気二重層キャパシターあるいは電池等に用いられ、電解質イオン等の吸脱着が速やかに行われ、かつこれらに対して高い吸着能を示すことができる。また、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の範囲の細孔容積は、好ましくは $0.010 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.050 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、最も好ましくは $0.10 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。この範囲の細孔容積が $0.010 \text{ cm}^3/\text{g}$ より小さいと、電解質イオンの吸着容量が小さくなり静電容量も小さくなるため好ましくない。また、この範囲の細孔容積は、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% 以上を占め、好ましくは $20 \sim 95\%$ を占め、より好ましくは $30 \sim 95\%$ を占める。この範囲の細孔容積が、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% より小さい場合は、静電容量、及び電解質イオンの吸脱着速度が小さくなり好ましくない。

さらに、本発明の電極材は、上記の特徴の他に、好ましくは $\text{Cu-K}\alpha$ 線による X 線回折パターンにおいて $2\theta = 26^\circ$ 近傍に黒鉛結晶 (002) 面に由来する回折ピークを有するものである。また、本発明の電極材では、難黒鉛化性炭素またはその前駆物質を出発原料としている場合でも、好ましくは炭素材の一部が黒鉛化していることを特徴とする。前述のように、黒鉛結晶に由来する回折ピークが出現するということは、少なくとも部分的に黒鉛化が進んでいるということであり、結晶性の向上により細孔径分布がより一層シャープになっているものと推定される。

また、導電性も改善され、電気二重層キャパシターの内部抵抗の低減にも寄与していると考えられる。また、難黒鉛化性炭素は、通常 2000°C 以上の熱処理を施しても黒鉛化困難であるが、本発明によれば比較的容易に黒鉛化することができ、細孔径分布の均一性、電気伝導性、熱伝導性等の特性が改良される。

さらに、本発明の電極材は、好ましくは、炭素含有率が $90 \text{ wt}\%$ 以上、より好ましくは $93 \text{ wt}\%$ 、最も好ましくは $95 \text{ wt}\%$ 以上である。炭素含有率が $90 \text{ wt}\%$ 以上のものは炭化による細孔形成が進み、静電容量が大きくなり、また

、優れた導電性、耐蝕性、熱伝導性等という炭素系電極材としての特性を有するため、特に電気二重層キャパシタの電極材として用いた場合には、内部抵抗が低く好ましい。また、窒素含有率は、静電容量や導電性の点から1wt%未満が好ましい。

さらに、本発明の電極材は、遷移金属、または遷移金属化合物を全重量の0.01～50wt%、好ましくは0.1～20wt%、さらに好ましくは1～10wt%含有する。遷移金属、または遷移金属化合物の含有量が0.01wt%より小さいと充分量の電解質を取り込むことができず、高い静電容量を有する電極材を得ることが出来ない。遷移金属、または遷移金属化合物の含有量が50wt%より大きいと活性炭のミクロポア、メソポア閉塞が生じるため高い静電容量を有する電極材を得ることが出来ない。

本発明の電極材は、使用箇所、使用状況等により、粉末状、顆粒状、円柱状、球状、破碎状、多孔質ブロック状あるいはシート状等、種々の形状で使うことができ、粉末状の場合は、平均粒子径が通常0.10～200 μ m、好ましくは1.0～100 μ m、より好ましくは5～50 μ m、粒子嵩密度が0.7～2.3g/cm³、好ましくは0.8～1.8g/cm³であるが、特に限定されるものではない。

また、形状が破碎状の場合は、炭素材としてイオン交換樹脂、ヤシ殻、石炭等の炭化物を破碎した不定形状をしており、平均粒子径が、通常1～100 μ m、好ましくは5～50 μ mであり、粒子嵩密度が0.7～2.3g/cm³、好ましくは0.8～1.8g/cm³であるが、特に限定されるものではない。

本発明の電極材は、好ましくは、比表面積が100～2500m²/g、より好ましくは200～2300m²/g、最も好ましくは300～2000m²/gであるが、特に限定されるものではない。

また、本発明は、前述の電極材の製造方法を提供するものである。即ち、炭素材または炭素材前駆物質に、遷移金属の少なくとも一種、あるいは遷移金属化合物の少なくとも一種を添加した後、600℃以上の温度で非酸化性雰囲気下で炭化または弱酸化性雰囲気下で賦活することにより本発明の電極材を製造することができる。本発明の電極材の製造に用いられる炭素材は、好ましくは、ヤシ殻炭

、コークス、木炭、樹脂炭化物、竹炭化物である。また、樹脂炭化物ではイオン交換樹脂炭化物、またはフェノール樹脂炭化物が好適に使用できる。これらの炭素材の比表面積値は、限定されるものではないが $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ より小さくてもよい。

また、本発明の電極材の製造に用いられる炭素材前駆物質は、好ましくは、ヤシ殻、石炭、木材、竹、樹脂である。木材としては、例えば、各種広葉樹、針葉樹を原料とする材木、これらの廃材、おがくず等を好適に用いることができる。樹脂炭化物の前駆物質となる樹脂は、特に限定するものではないが、各種イオン交換樹脂の他、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。

フェノール樹脂は大別するとレゾール樹脂とノボラック樹脂及びその他の特殊フェノール樹脂や変性品等に分類できる。メラミン樹脂は、メラミンとアルデヒド、通常はホルムアルデヒドを塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる無色透明の水溶性樹脂である。尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを酸触媒または塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる無色透明の水溶性樹脂である。フラン樹脂は、フルフリルアルコールの初期縮合物、フルフラール樹脂、あるいはそれらの変性樹脂等である。

本発明に用いる熱硬化性樹脂としては、製造時の取扱いが容易で炭化収率が高く細孔制御がし易い等の点でフェノール樹脂が好ましく、特に下記の粒状フェノール樹脂が最も好ましい。

即ち、該粒状フェノール樹脂は、特公昭62-30210号公報あるいは特公昭62-30212号公報等の開示されており、フェノール類とアルデヒドとの縮合物を主成分とする粒状樹脂であって、(A) 粒径 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ の球状一次粒子及びその二次凝集物を含有し、そして (B) 少なくとも全体の50重量%が目開き $150 \mu\text{m}$ の篩を通過しうる大きさであり、(C) 明細書本文に定義した、メタノール溶解度が50重量%以下のものであって、しかも (D) 液体クロマトグラフィーによる測定値として、遊離フェノール含有量が 100 ppm 以下である。ことを特徴とする粒状フェノール樹脂が特に好ましい。

本発明で用いる炭素材前駆物質としてのイオン交換樹脂としては、特に限定さ

れるものではないがスチレンージビニルベンゼン共重合体を基体としたゲル型あるいはポーラス型あるいはハイポーラス型の強酸性陽イオン交換樹脂、あるいは、スチレン系、アクリル系、フェノール系の高分子基体にイミノ二酢酸基、ポリアミン基、アミノ基、リン酸基、ジチオカルバミド基、オキシム基等の官能基を付与させたポーラス型あるいはハイポーラス型のキレート樹脂を用いることができる。

陽イオン交換樹脂は母体合成樹脂に酸性水酸基、カルボキシル基、スルホン基などのような酸性基が結合している高分子酸であり、溶液中の遷移金属イオンとイオン交換し、多量の遷移金属イオンを高分散して担持できるため、本発明で使用する炭素前駆物質として好適に用いることができる。

本発明においては、上記の炭素材または炭素材前駆物質 100 重量部に対して遷移金属の少なくとも一種、あるいは遷移金属化合物の少なくとも一種を好ましくは 0.01~100 重量部、より好ましくは 0.05~80 重量部、最も好ましくは 2~60 重量部添加し、600℃以上の温度で炭化または賦活することにより電極材を製造することができる。

ここで添加される遷移金属の少なくとも一種、あるいは遷移金属化合物の少なくとも一種は金属粉末あるいは金属の硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、臭化物、塩化物、酸化物、水酸化物のいずれかのうち一種あるいは二種以上の物質であることが好ましい。金属が粉末の形態であれば、好ましくは少なくとも全体の 95 重量%が目開き 150 μm の篩を通過しうる大きさであり、より好ましくは平均粒子径が 0.3 μm の大きさの粉末である。また、金属の硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、臭化物、塩化物、酸化物、水酸化物のいずれかの場合は、適宜、製造時の取扱いの容易な濃度となるよう、水溶液あるいは、メタノール等の極性溶媒で溶液として用いてもよい。尚、遷移金属としては、例えば、元素記号 Cu、Fe、Co、Ni、Ti、Cr、Mn、W で表されるものが好ましい。

本発明において、炭素材または炭素材前駆物質に、上述の遷移金属あるいは該遷移金属の化合物を添加する方法としては、例えば、金属粉末の場合は、そのまま所定量炭素材または炭素材前駆物質と攪拌混合すればよい。また、上述の遷移金属の化合物の場合には、所定量の金属化合物を、水溶液あるいは、メタノール

等の極性溶媒で溶液とした上で、炭素材または炭素材前駆物質に混合添加するとよい。添加の際、溶液を低濃度にし、炭素材または炭素材前駆物質に対して例えば200～500重量部として添加し、スラリー状態で混合後、乾燥して溶媒を除去した後、炭化または賦活処理を行なってもよいし、添加の際、溶液を炭素材または炭素材前駆物質に対し例えば5～100重量部とし、粘土状にて混練混合後、乾燥して溶媒除去後、炭化または賦活処理を行なってもよい。

炭素材前駆物質に各々の金属粉末を添加する場合は、そのまま所定量混合して用いる。また、各々の金属化合物を添加する場合については、炭素材前駆物質に対して添加量が、遷移金属換算で所定量となるように混合して用いる。炭素材前駆物質が水、メタノール等の極性の高い溶媒に溶ける場合は、水溶液あるいは、メタノール等の極性溶媒で溶液とした上で、炭素材前駆物質溶液に混合添加する。得られた混合物は、乾燥後、炭化または賦活処理を行なう。

本発明では、遷移金属あるいは該遷移金属の化合物を炭素材または炭素材前駆物質に添加した後に炭化、賦活等を行うため、活性炭に遷移金属あるいは該遷移金属を吸着して担持した場合と異なり、遷移金属あるいは該遷移金属の化合物の全部または一部が活性炭の炭素構造内にしっかりと埋まり込む状態となると考えられるため、該活性炭を電極材として用いるために電解液に浸した場合においても、遷移金属あるいは該遷移金属化合物の溶出が生じにくい。この溶出が問題になる場合には後述の酸洗浄により、予め溶出しやす遷移金属あるいは該遷移金属化合物を除去した後、電極材として使用することが好ましい。

本発明において用いるイオン交換樹脂に各々の遷移金属化合物を添加させる方法としては、例えば、カラムに充填したイオン交換樹脂に、各々の遷移金属イオンを含む溶液を通液するカラム法によるイオン交換や、各々の遷移金属イオンを含む水溶液中にイオン交換樹脂を浸漬させる浸漬法によるイオン交換により行なうことができる。これらの方法によると該樹脂に多量の遷移金属を高分散状態で担持できるため本発明の炭素前駆体調製方法として特に好適な方法である。

上述の遷移金属の少なくとも一種、あるいは遷移金属化合物の少なくとも一種を添加した炭素材または炭素材前駆物質は、非酸化性雰囲気下600℃以上、好ましくは700～2000℃、より好ましくは800～1500℃で炭化するこ

とにより、あるいは炭化した後、弱酸化性雰囲気下で600℃以上、好ましくは700～1500℃、より好ましくは800～1200℃で賦活することにより、本発明の電極材を製造することができる。炭化温度が600℃より低い場合には、遷移金属による細孔形成が進まず、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を有する電極材は得られない。また、炭化が不十分で細孔形成が進んでいないため電導度が低い上に耐熱性、耐薬品性等も低いので好ましくない。電気二重層キャパシタの電極材として用いた場合は、電解質イオンの吸着容量及び吸脱着速度が小さいため、静電容量が小さく、さらには大電流放電にも適さない。

また、この場合の非酸化性雰囲気とは、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素または一酸化炭素を気体として含有してなるものであり、実質的に酸化性ガスを含まないものである。また、弱酸化性雰囲気とは、水蒸気、二酸化炭素を主たる気体として含有してなるもので、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素または一酸化炭素を一部含む場合も本発明の範囲に含まれる。

炭化及び賦活工程での最高処理温度に到達するまでの昇温速度は特に制限するものではないが、好ましくは5～500℃/H、最も好ましくは10～300℃/Hである。炭化時の雰囲気、昇温速度、最高温度、最高温度での保持時間等は、炭素材の種類や細孔構造、炭素材前駆物質の種類や特性、目的とする電極材の細孔構造等を考慮して最適条件を選定する。通常、細孔を形成させるには、比較的高温まで昇温することが好ましいが、最高温度が高すぎると、細孔が細くなり過ぎ、細孔容積も減少するので、電極特性が低下して好ましくない。

炭化及び賦活行程を経て製造された電極材は、必要に応じて含有する遷移金属量を調整することが好ましいが、その場合は希塩酸、希硝酸等を用いた酸洗浄後、アンモニア水溶液等による中和、水洗、イオン交換水、蒸留水、超純水等による洗浄を組み合わせで行い、含有する遷移金属を所定量とする。含有する遷移金属によっては使用する電解液の分解等が促進されることがあり、分解ガス発生によるキャパシタ内圧の増加によるサイクル特性の低下等が生じるので、これらを防止するためには必要に応じて十分な洗浄を行うことが好ましい。

本発明により得られる電極材は、通常、粉末状、顆粒状、破碎状、円柱状、球状、多孔質ブロック状あるいはシート状であり、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% 以上を占め、かつ該範囲に細孔径分布の極大値を有し、X線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有し、遷移金属、または遷移金属化合物を $0.01 \sim 50 \text{ wt}\%$ 含有する。

また本発明は、前述の電極材を用いた電池、電気二重層キャパシターを提供するものであり電気二重層キャパシターは、基本的には、第7図に示すように、電極材1と集電体2とを単位分極性電極とし、この2つの分極性電極と、この間に配置された電解液を含浸したセパレーター3で構成され、必要とあればこれら構成単位を並列的に又、直列的に積層することにより構成される。

セパレーターとしては耐電解性の多孔質シートを用いるが、例えば、ポリエチレン、テフロン、ポリプロピレン等の多孔質シートや不織布が良い。

電気二重層キャパシターの電解液は広い温度領域にわたって高い電気化学的安定性が要求される。溶媒としては例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、N，N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、水等が用いられ、溶質としては LiBF_4 、 Me_4NBF_4 、 Et_4NBF_4 、 LiPF_6 、 Me_4NPF_6 、 Et_4NPF_6 、 LiClO_4 、 Me_4NClO_4 、 Et_4NClO_4 、 H_2SO_4 等が用いられる。電解液が非水系のものであるときは含有水分に充分注意を払う必要がある。電解液の含浸は真空または加熱含浸によって十分に電極材及びセパレーターが濡れるようにする。

本発明の電極材は、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% 以上を占め、該範囲に細孔径分布の極大値を有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有し、かつ遷移金属、または遷移金属化合物を $0.01 \sim 50 \text{ wt}\%$ 含有することから、有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、特に溶媒和して分子サイズが大きくなった電解質イオン集合体等の吸脱着速度及び吸着容量が大きく、さらに、導電性が良好なため、電

気二重層キャパシター、金属－ハロゲン電池等の電極材として用いた際に、これらの静電容量、放電電流密度の向上等が可能となることから、電気二重層キャパシター、金属－ハロゲン電池等の電極材として極めて有用である。

(測定法)

炭素、セラミックス等の多孔質材料の細孔の測定法には、通常、種々のガス吸着法や、水銀圧入法があり、細孔の大きさにより最適な測定法が使われている。測定法及び解析法の詳細は後述するが、本発明の電極材は、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の 15% 以上を占めるが、その範囲を含む $0.7 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の範囲の細孔容積については、液体窒素温度における窒素吸着法を用いて解析するのが通例である。

本発明の電極材の細孔径分布、細孔容積、比表面積の測定は、全自動ガス吸着測定装置 BELSORP 28 (日本ベル株式会社製) を用いて液体窒素温度における窒素吸着法により行なった。細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔容積は、Doyle-Heal の方法により求めた。この方法は、細孔の形状がシリンダー状であると仮定して、細孔径分布を脱着等温線を利用して算出する方法である。

以下、概略を説明する。

1) 細孔径分布および細孔容積の測定

シリンダー状の細孔半径は、(1) 式で表される。

$$r_p = t + r_k \quad (1)$$

ここで、 r_p : 細孔半径

r_k : メニスカス部分のコア半径

t : 圧力 p における吸着層の厚み

である。

吸着層の厚みは標準試料の t - プロットより、コア半径は、Kelvin 式 (2) より求められる。

$$\ln(p/p_0) = - (2 \gamma V_L / r_m R T) \cos \theta \quad (2)$$

ここで、 p : 平衡圧

p_0 : 飽和蒸気圧

γ : 液体の表面張力

V_L : 液体のモル体積

r_m : メニスカス半径

R : 気体定数

T : 測定温度

θ : 液体と細孔との接触角

脱着時のメニスカス半径がコア半径に等しいと仮定し、液体窒素温度における窒素の場合、

$$r_k \text{ (nm)} = 0.4078 / \log(p_0 / p) \quad (3)$$

となる。

細孔直径 2.0～50 nm の細孔径分布、細孔容積は、上記の方法で求めた。

2) 比表面積の測定

液体窒素温度における窒素吸着等温線の測定結果を(4)式により整理して、単分子層吸着量を求め、窒素の分子占有面積(0.162 nm²)から比表面積を求めるBET多点法により行なった。

$$p/v(p_0 - p) = (1/v_m C) + \{(C - 1)/v_m C\} (p/p_0) \quad (4)$$

$$S = v_m \cdot \sigma N \quad (5)$$

ここで、 p : 平衡圧

p_0 : 飽和蒸気圧

v : 平衡圧 p における吸着量

v_m : 単分子層吸着量

C : 定数

S : 比表面積

σN : 窒素単分子占有面積

である。

3) Cu-K α 線によるX線回折測定

試作した電極材のX線回折測定は、X線回折装置 RINT-1400 (理学電

機株式会社製)を用い、管球にCu-K α 、グラフアイトモノクロメーターを使用し、反射粉末法により行なった。

4) CHN元素分析

CHNコーダーMT-5 (柳本製作所株式会社製)を用い、微量有機元素分析法により行なった。なお、担持させた遷移金属または遷移金属化合物含有濃度をICP測定により算出し、これを差し引いた全元素量を100%ととして表示した。

5) 遷移金属または遷移金属化合物含有濃度測定

105℃で2時間乾燥した試料約1grを白金坩堝に精秤し、700℃、2時間灰化したものに、フッ化水素酸約1~2ml添加してホットプレート上で加熱する。乾固する手前で硝酸を加えて超純水で7~8倍に希釈する。液量が1/3程度になったら再度超純水を加え、硝酸を約1ml加え1時間加熱後、超純水を加え50mlに定量する。同様の操作でブランクを作製して、各試料の測定結果を補正する。定量は、前述の溶液を使用して日立製作所(株)製デュアルモノクロICP発光分析装置P-5200型を用いたICP発光分析により行った。

6) 静電容量の測定

① 水系電解質を用いた評価

実施例で作製した水系の電気二重層キャパシターの静電容量を測定した。電気二重層キャパシターの両極間に0.9Vを印加し、6時間定電圧充電を行い、100 μ Aで定電流放電させ、電圧が0.54Vから0.45Vに降下するのに要した時間から、電気二重層キャパシターの容量を求めた。この電気二重層キャパシターの静電容量と、一組の分極性電極の重量から、電極材単位重量当たりの静電容量を求めた。充放電サイクルの安定性評価は本測定を繰り返し実施して行った。

② 有機系電解質を用いた評価

実施例で作製した有機系の電気二重層キャパシターの静電容量を測定した。電気二重層キャパシターの両極間に4.0Vを印加し、放電後5mAで定電流放電させ、電気二重層キャパシターの静電容量を求めた。この電気二重層キャパシターの静電容量と、一組の分極性電極の重量から、電極材単位重量当たりの静電容

量を求めた。充放電サイクルの安定性測定は本測定を繰り返し実施して行った。

7) 容量変化率の測定

定電流放電の電流を $1000\mu\text{A}$ とする以外は、前述の水系電解質を用いた静電容量評価と同様にして静電容量を求め、この値を C_{1000} とし、 $100\mu\text{A}$ 放電で求めた静電容量を C_{100} として、下記式により容量変化率(ΔC)を算出した。

$$\Delta C = (C_{1000} - C_{100}) / C_{100} \times 100$$

以下、実施例をもとに本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[実施例]

(本発明の電極材の製造)

[実施例1]

平均粒子径 $20\mu\text{m}$ の粒状フェノール樹脂(鐘紡株式会社製:ベルパールR800)100重量部に対し、 Co 換算で所定の添加量となる様に濃度を調整した塩化コバルト水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、 110°C で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 1000°C まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却して Co 添加量が0.2重量部(炭化試料1)、1重量部(炭化試料2)、5重量部(炭化試料3)、10重量部(炭化試料4)、120重量部(炭化試料5)である炭化試料を試作した。

また、原料に比表面積 $1500\text{m}^2/\text{g}$ の炭素微粒子を用い、同様の操作を行って、 Co 添加量が0.2重量部(炭化試料6)、1重量部(炭化試料7)、5重量部(炭化試料8)、120重量部(炭化試料9)および0.2重量部(賦活試料10)、1重量部(賦活試料11)、5重量部(賦活試料12)、120重量部(賦活試料13)を得た。尚、賦活は窒素/水蒸気(=1/1)混合ガス雰囲気下で 800°C 、一時間行った。試料1~24は、希硝酸、イオン交換水、蒸留水で順次よく洗浄後、残留 Co を除去した後、 115°C で3時間乾燥を行った。

上記の如くして作製した試料の、細孔径分布、細孔容積、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線による

X線回折を測定した。それらの結果を表1に示す。ここで、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の細孔容積を V_1 とし、細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の全メソポア細孔容積を V_0 とする。

また、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の細孔容積(V_1)の細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔容積(V_0)に対する比を、以下 V_1 / V_0 (%)で表す。

表1より、粒状フェノール樹脂を原料として炭化試作した炭化試料2、3、4、炭素微粒子を原料として炭化試作した炭化試料7、8、賦活試作した賦活試料11、12において細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を占め、かつ該範囲に非常にシャープな細孔径分布の極大値を有することが分かる。

表1

試料		原料		Co添加量	熱処理条件	細孔径分布の極大値 における細孔直径
		(重量部)		(重量部)	(温度×時間)	(nm)
炭化試料	1		100	0.2	1000℃×5H炭化	0.7
炭化試料	2		100	1	1000℃×5H炭化	3.9
炭化試料	3	フェノール	100	5	1000℃×5H炭化	4.0
炭化試料	4	樹脂	100	10	1000℃×5H炭化	4.2
炭化試料	5		100	120	1000℃×5H炭化	34.8
炭化試料	6		100	0.2	1000℃×5H炭化	0.8
炭化試料	7	炭素	100	1	1000℃×5H炭化	4.0
炭化試料	8	微粒子	100	5	1000℃×5H炭化	4.0
炭化試料	9		100	120	1000℃×5H炭化	40.0
賦活試料	10		100	0.2	800℃×1H賦活	1.7
賦活試料	11	炭素	100	1	800℃×1H賦活	4.0
賦活試料	12	微粒子	100	5	800℃×1H賦活	4.0
賦活試料	13		100	120	800℃×1H賦活	23.4

試料	細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積(V1)	細孔直径2.0～50nmの 全メソポア容積(V0)	V1/V0 (%)	比表面積 (m^2/g)	X線 同定物
炭化試料	1	0.006	0.111	5.4	22 Co
炭化試料	2	0.048	0.117	41.0	625 Co、C
炭化試料	3	0.099	0.175	56.6	587 Co、C
炭化試料	4	0.037	0.106	34.9	364 Co、C
炭化試料	5	0.005	0.075	6.7	155 Co
炭化試料	6	0.013	0.095	13.7	1486 Co
炭化試料	7	0.046	0.103	44.7	1510 Co、C
炭化試料	8	0.098	0.334	29.3	1415 Co、C
炭化試料	9	0.006	0.109	5.5	746 Co
賦活試料	10	0.014	0.105	13.3	1759 Co
賦活試料	11	0.035	0.102	34.3	1709 Co、C
賦活試料	12	0.141	0.368	38.3	1567 Co、C
賦活試料	13	0.079	0.635	12.4	1055 Co

X: 細孔直径 $3 \leq X < 10$

5H: 加熱時間=5時間

V1: 細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

1H: 加熱時間=1時間

V0: 細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積

また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められる。従ってこれら試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に一樣に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易

に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

また、C o添加量が少ない炭化試料1、炭化試料6、賦活試料10については細孔直径2.0 nmより小さい範囲に細孔径分布の極大値を有するが、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0~50 nmの範囲の全メソポア容積の15%未満であり、該範囲に細孔径分布の極大値を有さなかった。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

また、C o添加量が多すぎる炭化試料5、炭化試料9、賦活試料13については20~40 nm付近に細孔径分布の極大値を有するが、細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0~50 nmの範囲の全メソポア容積の15%未満であり、該範囲に細孔径分布の極大値を有さなかった。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

従ってこれら試料は、細孔内表面に様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔を多く有さず、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さない電極材である。

図1に一例として炭化試料1、2、3、5の細孔径分布を示す。横軸は細孔直径を、縦軸は該当する細孔直径における細孔容積を表す。この図より、試料2、3において、明らかに細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)に特異的な細孔径分布の極大値を有することが分かる。

[実施例2]

実施例1と同様の粒状フェノール樹脂100重量部に対し、C o換算で5重量部の添加量となる様に濃度を調整した塩化コバルト水溶液を加え、ミキサーでよく混合した後、大気中、110℃で24時間乾燥させた後、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で所定の温度まで昇温し、続いて該温度で、窒素/水蒸気(=1/1)混合ガス雰囲気下、1時間賦活後冷却して400℃賦

活試料（賦活試料 14）、550℃賦活試料（賦活試料 15）、700℃賦活試料（賦活試料 16）を試作した。また、窒素ガス雰囲気中、50℃/時間の昇温速度で所定の温度まで昇温し、5時間保持した後冷却して550℃炭化試料（炭化試料 17）、1500℃炭化試料（炭化試料 18）を試作した。各試料は、希硝酸、イオン交換水、蒸留水で順次よく洗浄後、残留 Co を除去した後、115℃で3時間乾燥を行った。

上記の如くして作製した試料の、諸物性を実施例 1 と同様に測定し、表 2 に示す。表 2 より 700℃賦活の賦活試料 16 および 1000℃、1500℃炭化の炭化試料 3、18 において細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。) に特異的な細孔径分布の極大値を有し、また、 V_1/V_0 も 20～56%を示すことが分かる。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められる。

従ってこれら試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつ X 線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

賦活温度が 400℃、550℃である賦活試料 14、15 および炭化温度が 550℃である炭化試料 17 では、熱処理温度が低く細孔形成が不十分でありメソポア領域に細孔が発達していないことが分かる。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

従ってこれら試料は、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の

表 2

試料	原料	Co添加量	熱処理条件	細孔径分布の極大値 における細孔径	細孔径 $X \pm 1.0$ nmの細孔容積
	(重量部)	(重量部)	(温度 \times 時間)	(nm)	(V1)
賦活試料 14	フェノール	5	400℃ \times 1H賦活	0.7	0.001
賦活試料 15		5	550℃ \times 1H賦活	0.7	0.002
賦活試料 16		5	700℃ \times 1H賦活	4.0	0.025
炭化試料 17	樹脂 100	5	550℃ \times 5H炭化	0.7	0.002
炭化試料 3		5	1000℃ \times 5H炭化	4.0	0.099
炭化試料 18		5	1500℃ \times 5H炭化	4.0	0.018

試料	細孔径2.0~50nm の全メソポア容積	V1/V0	比表面積	元素分析値 (%)			X線 同定物
	(V0)	(%)	(m ² /g)	C	H	N	
賦活試料 14	0.012	8.3	22	72.09	6.25	0.82	Co
賦活試料 15	0.016	12.5	86	83.56	4.93	0.93	Co
賦活試料 16	0.099	25.3	699	93.34	1.85	0.83	Co,C
炭化試料 17	0.032	6.3	2	82.34	5.87	0.97	Co
炭化試料 3	0.175	56.6	587	97.18	0.60	0.92	Co,C
炭化試料 18	0.089	20.2	39	99.02	0.38	0.51	Co,C

X: 細孔径 $3 \leq X < 10$

5H: 加熱時間=5時間

V1: 細孔径 $X \pm 1.0$ nmの細孔容積

1H: 加熱時間=1時間

V0: 細孔径2.0~50nmの全メソポア容積

細孔を多く有さず、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さない電極材である。

[実施例 3]

実施例 1 と同様の粒状フェノール樹脂 100 重量部に対し、金属換算で 5 重量部の添加量となる様に濃度を調整した塩化第二鉄水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、110℃で24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、冷却して炭化試料 19 を試作した。

上記の如くして作製した炭化試料 19 の細孔径分布、細孔容積、CHN 元素分析、Cu-K α 線による X 線回折を測定した。それらの結果を表 3 に示す。CHN 元素分析については希硝酸で洗浄した各試料の分析値であり、細孔径の解析、X 線回折には未洗浄の試料を供した。

表 3

試料		炭化試料 19
原料	(重量部)	フェノール樹脂
		100
金属添加量	金属種	Fe
	(重量部)	5
熱処理条件	(°C)	炭化 900°C×5H
細孔径分布の極大値における細孔直径X	(nm)	3.0
細孔直径X±1.0nmの細孔容積(V1)		0.041
細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積(V0)		0.132
V1/V0	(%)	31.3
比表面積	(m ² /g)	65
元素分析値	(%)	C 96.23
		H 1.08
		N 0.35
X線同定物		Fe, C

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$

5H:加熱時間=5時間

V1:細孔直径X±1.0nmの細孔容積

V0:細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積

表3より、粒状フェノール樹脂を原料として塩化第二鉄を混合して炭化試作した炭化試料19、において細孔直径3.0nm付近に非常にシャープな細孔径分布の極大値を有することが分かる。この結果より、この試料において、明らかに細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を有し、該範囲に細孔径分布の極大値を有することが分かる。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められる。

従ってこの試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

〔比較例1〕

平均粒子径20μmの粒状フェノール樹脂（鐘紡株式会社製：ベルパールR800）を電気炉にいれ、窒素ガス雰囲気中で30℃/時間の昇温速度で所定の温

度まで昇温し、該温度で5時間保持した後冷却して、700℃炭化試料（炭化比較試料20）、1000℃炭化試料（炭化比較試料21）を試作した。また、窒素／水蒸気（=1／1）混合ガス雰囲気中で所定の温度で1時間賦活することにより、800℃賦活試料（賦活比較試料22）、1000℃賦活試料（賦活比較試料23）を試作した。実施例1と同様にこれら比較試料20～23の物性測定を行なった。その結果を表4に示す。

表4より、炭化比較試料20、21は、細孔直径2.0～50nmの細孔容積値がそれぞれ $0.028\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.010\text{ cm}^3/\text{g}$ と小さくメソポアは殆ど形成されていない。また、細孔直径 $X \pm \alpha\text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。）の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%未満となり、かつ該範囲に細孔径分布の極大値は認められなかった。また、賦活比較試料22、23は、比表面積値は大きく、ミクロポアは発達し、細孔直径0.8nm付近に細孔径分布の極大値を有するが、細孔直径 $X \pm \alpha\text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。）の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%未満となり、かつ該範囲に細孔径分布の極大値は認められなかった。即ち、遷移金属化合物を添加していない比較試料20～23では細孔直径 $X \pm 1.0\text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ ）の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上となる電極材は得られないことが分かった。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

従ってこれら試料は、細孔内表面に様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔を多く有さず、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さないことが分かる。

表 4

試料	比較試料 20	比較試料 21	比較試料 22	比較試料 23
原料	フェノール樹脂			
(重量部)	100	100	100	100
遷移金属添加量 (重量部)	0	0	0	0
熱処理条件	700℃×5H 炭化	1000℃×5H 炭化	800℃×1H 賦活	1000℃×1H 賦活
細孔径分布の極大値 (nm) における細孔直径	0.7	0.7	0.8	0.8
細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の 細孔容積(V1)	0.004	0.000	0.006	0.014
細孔直径2.0~50nmの 全メソポア容積(V0)	0.028	0.010	0.043	0.098
V1/V0 (%)	14.3	0.0	14.0	14.3
比表面積	15	27	965	1825
元素分析値 (%)	C	94.57	98.76	95.91
	H	1.84	0.59	1.39
	N	0.73	0.83	0.68
X線同定物	なし	なし	なし	なし

V1:細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

5H:加熱時間=5時間

V0:細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

1H:加熱時間=1時間

[実施例 4]

市販の破碎状または円柱状のヤシ殻炭、コークス、フェノール樹脂炭各100重量部を、塩化銅水溶液中に浸漬し、Cu換算で2重量部となる様に添加量を調整した。その後、大気中110℃で24時間乾燥させた試料を電気炉にて、窒素ガス雰囲気中で30℃/時間の昇温速度で900℃まで昇温し、2時間保持することにより出発原料がヤシ殻炭、コークス、フェノール樹脂炭である各炭化試料24、炭化試料25を試作した。試料の一部は、希硝酸にて洗浄後、よく水洗し、残留Cuを除去した。得られた試料の物性測定を実施例1と同様に行なった。炭化試料24、25の原料物性、試作試料の諸物性を表5に示す。

表5より、出発原料の異なる試料24、25においても細孔直径 $X \pm \alpha \text{nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0~50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占める電極材を製造することができた。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められる。

表 5

試料	炭化試料 24	炭化試料 25
原料	コークス 破砕状 (500~2000 μ m)	フェノール樹脂炭 円柱状 (2mm ϕ 、4~8mmL)
素材 形状 サイズ 比表面積 (m ² /g) (重量部)	23 100	12 100
Cu添加量 (重量部)	2	2
熱処理条件 (温度×時間)	900℃×2時間	900℃×2時間
細孔径分布の極大値にお ける細孔直径X (nm)	3.6	4.2
細孔直径X±1.0nmの細孔 容積(V1)	0.029	0.090
細孔直径2.0~50nmの全メ ソポア容積(V0)	0.104	0.132
V1/V0 (%)	27.9	68.2
比表面積 (m ² /g)	27	15
元素分析値 (%)		
C	95.36	96.72
H	1.27	0.97
N	1.32	0.83
X線同定物	Cu, C	Cu, C

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$

V1:細孔直径X±1.0nmの細孔容積

V0:細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

従ってこれら試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

[実施例 5]

カラムに充填したキレート樹脂（三菱化学製：CR-11）に1.0mol/lの塩化ニッケル水溶液を通液し、Ni²⁺イオンをイオン交換した後、110℃で12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から所定の温度まで5℃/分で昇温し、3時間保持することにより炭化温度400℃試料（炭化試料26）、炭化温度550℃試料（炭化試料27）、炭化温度700℃試料（炭化試料28）、炭化温度800℃試料（炭化試料29）、炭化温度900℃試料（炭化試料30）を試作した。また、窒素雰囲気下、室温から5℃/分で昇温し、二酸化炭素

／窒素（＝1／1）混合ガスの雰囲気下、所定の温度で1時間保持することにより、賦活温度700℃試料（賦活試料31）、賦活温度800℃試料（賦活試料32）を試作した。

試作した試料の製造条件と、X線回折の同定物、比表面積、細孔径分布、細孔容積等の諸性質を表6に、また、細孔径分布の一例を図2～5に示す。また、X線回折パターンの一例を図6に示す。

表6より、添加する金属種がNiの場合でも、炭化温度が600℃より低い炭化試料26、27では、細孔径分布の極大値がそれぞれミクロポア側にあり、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。）の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～5.0 nmの範囲の全メソポア容積の15%未満となり、該範囲に細孔直径の極大値を示さなかった。これは炭化温度が低いため、メソポア領域の細孔形成が進まなかったものと推測される。また、炭化試料28、29、30、賦活試料31、賦活試料32のように、600℃以上の炭化温度及び賦活温度では、細孔径分布の極大値が直径4 nm付近に形成され、また、細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。）の細孔容積が大きくなり、特異的な細孔径分布が形成されていることが分かる。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められる。

従ってこれら試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

表 6

試料	金属添加量		熱処理条件	細孔径 分布の 極大値 における細孔 直径	細孔直 径 $X \pm 1.0$ nmの 細孔容 積(V1)	細孔直 径2.0~ 50nmの 全メソポ ア容積 (V0)	V1/ V0	比表 面積	X線同 定物
	金属種	(重量部)	(温度×時間)	(nm)			(%)	(m ² /g)	
炭化試料 26	Ni	28.0	400℃×3H炭化	0.62	0.005	0.041	12.2	191	Ni
炭化試料 27	Ni	26.8	550℃×3H炭化	0.78	0.014	0.104	13.5	236	Ni
炭化試料 28	Ni	28.4	700℃×3H炭化	4.00	0.108	0.177	61.0	109	Ni, C
炭化試料 29	Ni	28.4	800℃×3H炭化	4.03	0.121	0.165	73.3	97	Ni, C
炭化試料 30	Ni	30.2	900℃×3H炭化	4.00	0.138	0.170	81.2	99	Ni, C
賦活試料 31	Ni	37.0	700℃×1H賦活	3.96	0.167	0.222	75.2	100	Ni, C
賦活試料 32	Ni	48.2	800℃×1H賦活	3.93	0.186	0.265	70.2	109	Ni, C

X: 細孔直径 $3 \leq X < 10$

3H: 加熱時間=3時間

V1: 細孔直径 $X \pm 1.0$ nmの細孔容積

1H: 加熱時間=1時間

V0: 細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

また、図6よりX線回折の同定物の解析結果より、600℃以上の炭化処理を行った炭化試料28、30において、ニッケルのピークの他に、 $2\theta = 26^\circ$ 付近にグラファイトの結晶ピークが観察された。これは、これらの試料が部分的に黒鉛化した電極材であることを示す。一般に炭化物が黒鉛化するには1500℃~2000℃の高温が必要とされるが、本発明では、700℃程度の低温炭化でも一部黒鉛化することが判明した。

[実施例6]

図8に示すような簡易電気二重層キャパシターを作製した。図8は、試作した電気二重層キャパシターの断面の構造を示す。実施例1~5で試作した炭化試料8、28、賦活試料12、16及び比較例で試作した比較試料21、22の6種を希硝酸、イオン交換水、蒸留水等で充分洗浄後、115℃、3時間乾燥し電極材とした。

それぞれの電極材と、電解液として用いる30wt%の硫酸水溶液とを混合し、真空中で含浸を行いスラリー状とした。

集電体2として厚さ1mm、外径18mmの円盤状の白金板を用い、この集電体2に、スペーサー4として用いる厚さ0.5mm、内径3mm、外径18mmの円盤状のシリコンゴムを圧着し、白金板とシリコンゴムで形成された深さ0.

5 mm、内径3 mmの孔内に、硫酸を含浸したスラリー状の電極材1を充填し、これを分極性電極とした。それぞれの電極材1についてこの分極性電極を2個ずつ準備し、その2個の間に厚さ25 μ m、外径18 mmの円盤状のポリプロピレン製セパレータ3を挟んで、この2つを対向させた。次に、端子取り出しのためのステンレス製の端子板5を両側から集電体3に圧着する。さらに固定のためステンレス製の端子板5の上側から10 kgの加重をかける。

このようにして本発明の6種の電極材を用いた水系の電気二重層キャパシター6種を得、それぞれの静電容量、及び容量変化率を評価した結果を表7に示した。

実施例1～5で試作した、本発明の炭化試料8、28、賦活試料12、16は、電解質である硫酸イオンが細孔内に浸入し、細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を多く有するため高い静電容量を示す電極材であることが分かる。

また、実施例1～5で試作した、本発明の炭化試料8、28、賦活試料12、16は、容量変化率も小さく、放電電流が高い際にも適した電極材であることが分かった。これも静電容量が高いのと同様に、本発明の電極材が、硫酸イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークをするためと考えられる。

一方、比較例で試作した比較試料21、22は、硫酸イオンが細孔内に進入し細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さないため、高い静電容量を示すことができない電極材であることが分かる。

表 7

試料	金属添加量		熱処理条件	細孔径分布の極大値における細孔直径X (nm)	(V1)	(V0)	V1 / V0	比表面積	静電容量	容量変化率
	金属種	(重量部)	(温度×時間)				(%)	(m ² /g)	(F/g)	(%)
炭化試料 8	Co	5.0	1000℃×5H炭化	4.0	0.098	0.334	29.3	1415	71	-19
賦活試料 12	Co	5.0	800℃×1H賦活	4.0	0.141	0.368	38.3	1567	73	-16
賦活試料 16	Co	5.0	700℃×1H賦活	4.0	0.025	0.099	25.3	699	67	-16
炭化試料 28	Ni	28.4	700℃×3H炭化	4.0	0.108	0.177	61.0	109	62	-23
比較試料 21	無し	0.0	1000℃×5H炭化	0.7	0	0.010	0	27	21	-47
比較試料 22	無し	0.0	800℃×1H賦活	0.8	0.006	0.043	14.0	965	48	-53

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$ V1:細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

V0:細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積

1H:加熱時間=1時間

3H:加熱時間=3時間

5H:加熱時間=5時間

また、比較例で試作した比較試料 21、22 は、容量変化率が大きく、大電流放電には適さない電極材であることが分かった。これも静電容量が高値を示さないのと同様に、硫酸イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を有さないためと考えられる。

[実施例 7]

実施例 6 と同様にして実施例 1～5 で試作した炭化試料 8、28、賦活試料 12、16、及び比較例で試作した比較試料 22、23 の 6 種を希硝酸、イオン交換水、蒸留水等で充分洗浄後、115℃、3 時間乾燥し電極材として用いた。これを用いて非水系電気二重層キャパシタを作製した。電極材 80 部に、導電材としてデンカブラック（電気化学工業株式会社製）を 10 部、結着材としてフッ素樹脂（三井デュポンフロロケミカル株式会社製 テフロン 6J）を 10 部添加混合し、これをプレスして直径 20mm の円盤状電極を作製した。この電極を PVDF シート（日本ミリポア株式会社製）をセパレータとし、テトラエチレンアンモニウム 4 フッ化ホウ素のプロピレンカーボネート溶液（1 モル／1 L）を電解質として用いて非水系電気二重層キャパシターを得た。その構成を図 9 に示す。

表 8

試料	金属添加量		熱処理条件	細孔径分布の極大値における細孔直径X (nm)	(V1)	(V0)	V1 / V0 (%)	比表面積 (m^2/g)	静電容量 (F/g)
	金属種	(重量部)	(温度×時間)						
炭化試料 8	Co	5.0	1000℃×5H炭化	4.0	0.098	0.334	29.3	1415	36
賦活試料 12	Co	5.0	1000℃×1H賦活	4.0	0.141	0.368	38.3	1556	39
賦活試料 16	Co	5.0	700℃×1H賦活	4.0	0.025	0.099	25.3	699	33
炭化試料 28	Ni	28.4	700℃×3H炭化	4.0	0.108	0.177	61.0	109	32
比較試料 22	無し	0.0	800℃×1H賦活	0.8	0.006	0.043	14.0	965	22
比較試料 23	無し	0.0	1000℃×1H賦活	0.8	0.014	0.098	14.0	1825	26

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$ V1:細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

V0:細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

1H:加熱時間=1時間

3H:加熱時間=3時間

5H:加熱時間=5時間

実施例 1～5 で試作した、本発明の炭化試料 8、28、賦活試料 12、16 は、電解質であるテトラエチレンアンモニウム 4 フッ化ホウ素イオンが細孔内に浸入し、細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を有するため高い静電容量を示す電極材であることが分かる。

一方、比較例で試作した比較試料 22、23 は、テトラエチレンアンモニウム 4 フッ化ホウ素イオンが細孔内に進入し細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さないため、高い静電容量を示すことができない電極材であることが分かる

[実施例 8]

杉の木由来の 1.0 mm 以下にふるい分けたおがくず、および 5 mm×5 mm×20 mm に裁断した竹それぞれ 25 g に対し、1.0 mol/l の金属塩水溶液を室温で 24 時間含浸した後、おがくず、竹を金属塩水溶液から濾別し、室温で 3 日間乾燥した。これらを、窒素ガス雰囲気中、所定の温度で 1 時間炭化後、冷却し、おがくず 400℃炭化試料（炭化試料 33）、おがくず 550℃炭化試料（炭化試料 34）、おがくず 800℃炭化試料（炭化試料 35）、竹 550℃炭化試料（炭化試料 36）、竹 800℃炭化試料（炭化試料 37）を試作した。さらに、おがくずに、硝酸鉄水溶液の代わり塩化鉄、硝酸ニッケル、硝酸コバル

トのそれぞれの水溶液を室温で24時間含浸し、おがくずを各金属塩水溶液から濾別し、室温で3日間乾燥した後、窒素ガス雰囲気中、800℃で1時間炭化後、冷却し、塩化鉄炭化試料（炭化試料38）、硝酸ニッケル炭化試料（炭化試料39）、硝酸コバルト炭化試料（炭化試料40）を試作した。

表9

試料	原料	遷移金属種	熱処理条件 (温度×時間)	細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積(V0)	V1/V0 (%)	比表面積 (m ² /g)	X線同定物
炭化試料33	おがくず	Fe	400℃×1H炭化	0.017	14	9	なし
炭化試料34		Fe	550℃×1H炭化	0.047	13	410	Fe
炭化試料35		Fe	800℃×1H炭化	0.210	21	160	Fe、C
炭化試料36	竹	Fe	550℃×1H炭化	0.019	14	480	なし
炭化試料37		Fe	800℃×1H炭化	0.185	17	190	Fe、C
炭化試料38	おがくず	Fe	800℃×1H炭化	0.135	21	390	Fe、C
炭化試料39		Ni	800℃×1H炭化	0.074	26	300	Ni、C
炭化試料40		Co	800℃×1H炭化	0.177	24	130	Co、C

V1:細孔直径X±1.0nmの細孔容積

V0:細孔直径2.0～50nmの全メソポア容積

1H:加熱時間=1時間

上記の如くして作製した試料の、細孔径分布、細孔容積、Cu-Kα線によるX線回折を測定した。それらの結果を表9に示す。表9よりおがくず800℃炭化の炭化試料35、および竹800℃炭化の炭化試料37、塩化鉄炭化試料（炭化試料38）、硝酸ニッケル炭化試料（炭化試料39）、硝酸コバルト炭化試料（炭化試料40）において細孔直径2.0～50nmの細孔容積値がそれぞれ0.210cm³/g、0.185cm³/g、0.135cm³/g、0.074cm³/g、0.177cm³/gと大きなメソ孔容積が認められ、範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占め、さらに黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められた。

従ってこれら試料は、高静電容量、大電流放電等に適する電極材が有する細孔、すなわち、細孔内表面に様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有し、かつX線回折で黒鉛結晶に由来する回折ピークを有する電極材である。

炭化温度が400℃、550℃である炭化試料33、34、36では、熱処理温度が低く細孔形成が不十分でありメソポア領域に細孔が発達していないことが分かる。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

従ってこれら試料は、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔を多く有さず、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さない電極材である。

[比較例2]

杉の木由来の1.0mm以下にふり分けたおがくず、および5mm×5mm×20mmのに裁断した竹、それぞれ25gを、窒素ガス雰囲気中、所定の温度で1時間炭化後、冷却し、おがくず400℃炭化試料（炭化比較試料24）、おがくず550℃炭化試料（炭化比較試料25）、おがくず800℃炭化試料（炭化比較試料26）、竹800℃炭化試料（炭化比較試料27）を試作した。実施例8と同様にこれら比較試料24～27の物性測定を行なった。その結果を表10に示す。

表10より、炭化比較試料24、25、26、27は、細孔直径2.0～50nmの細孔容積値がそれぞれ0.010cm³/g、0.025cm³/g、0.022cm³/g、0.014cm³/gと小さくメソポアは殆ど形成されていない。また、黒鉛結晶に由来する回折ピークも認められなかった。

従ってこれら試料は、細孔内表面に一様に電気二重層を形成するに十分な孔径の細孔を多く有さず、さらに有機系電解質イオン、無機系電解質イオン、またはこれらが溶媒和した電解質イオン等が細孔中を容易に移動するのに十分な孔径の細孔を多く有さないことが分かる。

表 10

試料	比較試料 24	比較試料 25	比較試料 26	比較試料 27
原料	おがくず			竹
(重量部)	100	100	100	100
遷移金属添加量(重量部)	0	0	0	0
熱処理条件	400℃×1H炭化	600℃×1H炭化	800℃×1H炭化	800℃×1H炭化
細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積(V ₀)	0.010	0.025	0.022	0.014
比表面積	9	470	470	10
X線同定物	なし	なし	なし	なし

1H:加熱時間=1時間

[実施例9]

カラムに充填したイオン交換樹脂（三菱化学社製：デュオライトC-467）に0.5mol/lの硝酸銅水溶液をイオン交換容量の3倍量通液し、銅イオンをイオン交換した後、水洗後、自然乾燥し、110℃で12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から800℃まで5℃/分で昇温し、3時間保持することにより炭化試料41を試作した。さらに炭化試料41の一部を5M塩酸溶液で洗浄し炭化物中の銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを炭化物中から除去し、炭化試料42を試作した。

また、同様な方法で0.5mol/lの硫酸銅水溶液を用いて銅イオンをイオン交換した後、水洗後、自然乾燥し、110℃で12時間乾燥させた後、窒素雰囲気下、室温から800℃まで5℃/分で昇温し、3時間保持した後、二酸化炭素/窒素(=1/1)混合ガス雰囲気下、0.5時間賦活後冷却して賦活試料43を試作した。さらに賦活試料43の一部を5M塩酸溶液で洗浄し賦活物中の銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを賦活物中から除去し、賦活試料44を試作した。さらに賦活試料44の一部を再び5M塩酸溶液で洗浄し賦活物中の銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを賦活物中から除去し、洗浄強化賦活試料45を試作した。

炭化試料41、炭化試料42、賦活試料43、賦活試料44、賦活試料45を電極材としてそれぞれ用い、実施例6と同様にして水系の電気二重層キャパシタ5種を得、それぞれの静電容量を測定した。さらに20回の充放電を繰り返し各キャパシタのサイクル特性を評価した。

試作した試料の製造条件と、比表面積、細孔径分布、細孔容積等の諸性質及び静電容量を表11に、また、20回繰り返し測定した静電容量の測定結果を表12に示す。

表11

試料		原料	遷移 金属 種	熱処理条件 (温度×時間)	塩酸洗 浄
炭化試料	41	イオン交換樹脂C467	Cu	800℃×3H炭化	×
炭化試料	42	イオン交換樹脂C467	Cu	800℃×3H炭化	○
賦活試料	43	イオン交換樹脂C467	Cu	800℃×3H炭化, 750℃×0.5H賦活	×
賦活試料	44	イオン交換樹脂C467	Cu	800℃×3H炭化, 750℃×0.5H賦活	○
賦活試料	45	イオン交換樹脂C467	Cu	800℃×3H炭化, 750℃×0.5H賦活	◎

試料		銅含有濃度 (%)	V1	V0	V1/V0 (%)	比表面積 (m ² /g)	静電容量 (F/g)
炭化試料	41	34	0.031	0.071	43.7	454	105
炭化試料	42	1.4	0.101	0.209	48.3	956	140
賦活試料	43	26	0.043	0.110	39.1	233	85
賦活試料	44	1.9	0.085	0.180	47.2	895	152
賦活試料	45	0.002	0.039	0.146	26.7	900	76

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$

1H:加熱時間=1時間

V1:細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

3H:加熱時間=3時間

V0:細孔直径 $2.0 \sim 50\text{nm}$ の全メソポア容積

静電容量:充放電サイクル第1回目より算出

塩酸洗浄:○は洗浄実施、×は洗浄実施せず、◎は洗浄強化

表11より、炭化試料41、炭化試料42、賦活試料43、賦活試料44、賦活試料45は細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ ($3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$:該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径 $2.0 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の全メソポア容積の15%以上を占めていることが分かった。

表 1 2

試料	炭化試料41	炭化試料42	賦活試料43	賦活試料44	賦活試料45
サイクル	(F/g)	(F/g)	(F/g)	(F/g)	(F/g)
1	105	140	85	152	76
2	109	143	84	152	76
3	110	142	83	152	75
4	107	141	83	153	76
5	106	141	84	155	76
6	104	142	82	155	76
7	105	141	81	157	76
8	109	141	80	158	75
9	110	140	80	158	75
10	111	140	80	158	75
11	107	142	78	158	75
12	106	141	79	157	76
13	106	142	78	158	76
14	107	141	79	157	76
15	108	141	80	158	75
16	107	140	80	156	78
17	107	140	81	158	78
18	108	142	80	157	76
19	106	141	80	157	76
20	105	142	81	157	76

表 1 1 より、賦活試料 4 1、炭化試料 4 2、賦活試料 4 3、賦活試料 4 4 は電解質である硫酸イオンが細孔内に浸入し、細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を多く有するとともに、含有する銅もエネルギー貯蔵に役立つため極めて高い静電容量を示す電極材であることが分かる。また、炭素の構造中に銅がしっかりと固定されているため充放電による繰り返しによっても安定した静電容量を示すことが分かった。

[実施例 1 0]

平均粒子径 20 μm の粒状フェノール樹脂（鐘紡株式会社製：ベルパール R 800）100 重量部に対し、Cu 換算で 10 重量部となるように濃度を調整した塩化銅水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中 110℃で 24 時間乾燥させた試料を、窒素雰囲気下、室温から 800℃まで 5℃/分で昇温し、3 時間保持することにより炭化試料 4 6 を試作した。さらに炭化試料 4 6 の一部を 5 M 塩酸溶液で洗浄し炭化物中の銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸およ

び銅イオンを炭化物中から除去し、炭化試料47を試作した。

さらに、同様のフェノール樹脂（鐘紡株式会社製：ベルパールR800）100重量部に対し、Cu換算で10重量部となるように濃度を調整した塩化銅水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中110℃で24時間乾燥させた試料を窒素雰囲気下、室温から800℃まで5℃/分で昇温し、3時間保持した後、二酸化炭素／窒素（=1／1）混合ガス雰囲気下、0.5時間賦活後冷却して賦活試料48を試作した。さらに賦活試料48の一部を5M塩酸溶液で洗浄し賦活物中の銅を溶出させた後、イオン交換水中で煮沸し塩酸および銅イオンを賦活物中から除去し、賦活試料49を試作した。

炭化試料46、炭化試料47、賦活試料48、賦活試料49を電極材としてそれぞれ用い、実施例9と同様にして水系の電気二重層キャパシタ4種を得、それぞれの静電容量を測定した。さらに20回の充放電を繰り返し各キャパシタのサイクル特性を評価した。

試作した試料の製造条件と、比表面積、細孔径分布、細孔容積等の諸性質及び静電容量を表13に、また、20回繰り返し測定した静電容量の測定結果を表14に示す。表13より、炭化試料46、炭化試料47、賦活試料48、賦活試料49は細孔直径 $X \pm \alpha \text{ nm}$ （ $3.0 \leq X < 10$ 、 $\alpha = 1.0$ ：該細孔直径の分布範囲とする。）の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占めていることが分かった。

従って、炭化試料46、炭化試料47、賦活試料48、賦活試料49は電解質である硫酸イオンが細孔内に浸入し、細孔内表面に一様に電気二重層を形成し、かつ、該イオンが細孔中を容易に移動するに十分な孔径の細孔を多く有するとともに、含有する銅もエネルギー貯蔵に役立つため極めて高い静電容量を示す電極材であることがかる。また、炭素の構造中に銅がしっかりと固定されているため充放電による繰り返分

表 1 3

試料	原料	遷移金属種	熱処理条件 (温度×時間)	塩酸洗浄
炭化試料 46	フェノール樹脂	Cu	800℃×3H炭化	×
炭化試料 47	フェノール樹脂	Cu	800℃×3H炭化	○
炭化試料 48	フェノール樹脂	Cu	800℃×3H炭化, 800℃×1H賦活	×
炭化試料 49	フェノール樹脂	Cu	800℃×3H炭化, 800℃×1H賦活	○
比較試料 21	フェノール樹脂	—	1000℃×5H炭化	×
比較試料 22	フェノール樹脂	—	800℃×1H賦活	×

試料	銅含有濃度 (%)	V1	V0	V1/V0 (%)	比表面積 (m ² /g)	静電容量 (F/g)
炭化試料 46	12.3	0.015	0.087	17	560	86
炭化試料 47	1.5	0.022	0.099	22	756	99
炭化試料 48	11.3	0.029	0.132	22	780	87
炭化試料 49	2.2	0.048	0.176	27	880	101
比較試料 21	0	0	0.010	0	27	21
比較試料 22	0	0.006	0.043	14	965	48

X:細孔直径 $3 \leq X < 10$

1H:加熱時間=1時間

V1:細孔直径 $X \pm 1.0\text{nm}$ の細孔容積

3H:加熱時間=3時間

V0:細孔直径2.0~50nmの全メソポア容積

静電容量:充放電サイクル第1回目より算出

塩酸洗浄:○は洗浄実施、×は洗浄実施せず

表 1 4

試料	炭化試料46	炭化試料47	賦活試料48	賦活試料49
サイクル	(F/g)	(F/g)	(F/g)	(F/g)
1	86	99	87	101
2	84	98	86	102
3	82	99	85	100
4	80	100	85	100
5	79	99	86	99
6	79	98	85	99
7	80	99	87	101
8	80	98	88	101
9	79	98	89	100
10	78	97	90	98
11	78	98	89	99
12	79	99	88	99
13	79	98	87	99
14	79	99	86	98
15	78	98	85	99
16	78	99	85	100
17	77	98	85	101
18	79	98	84	101
19	79	98	84	100
20	78	98	84	99

しによっても安定した静電容量を示すことが分かった。

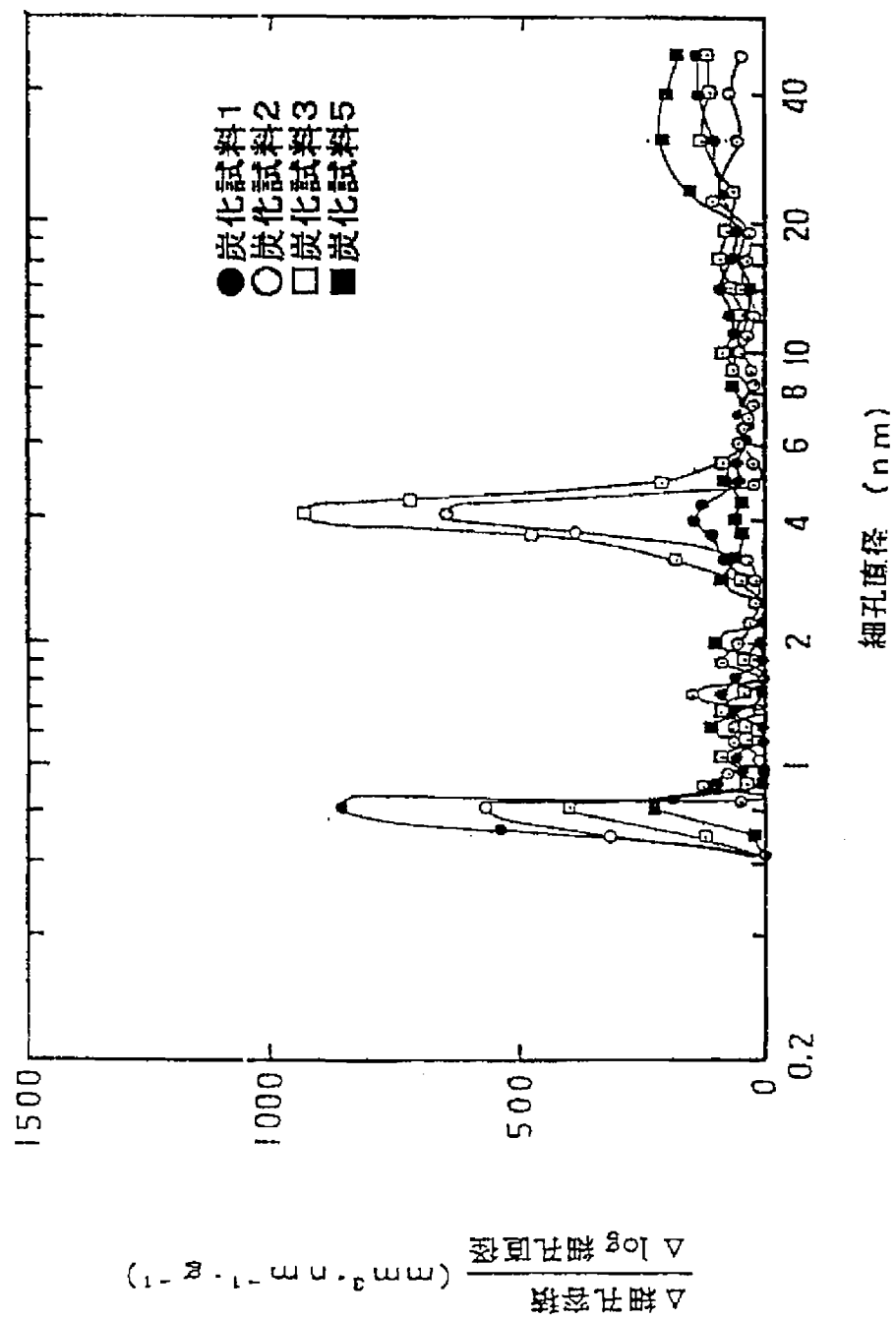
【図面の簡単な説明】

図1は、本発明における試料1、2、3、5の細孔径分布を示すグラフ図である。図2は、本発明における試料26の細孔径分布を示すグラフ図である。図3は、本発明における試料27の細孔径分布を示すグラフ図である。図4は、本発明における試料28の細孔径分布を示すグラフ図である。図5は、本発明における試料30の細孔径分布を示すグラフ図である。図6は、本発明における試料26、27、28、30のX線回折パターンを示すグラフ図である。図7は、本発明の電気二重層キャパシターの説明図である。図8は、本発明の電極材の評価に用いた水系の電気二重層キャパシターの説明図である。図9は、本発明の電極材の評価に用いた有機系の電気二重層キャパシターの説明図である。

各図においては、符号が付されており、それら符号を説明すると、1は電極材を、2は集電体を、3はセパレーターを、4はスペーサーを、5は端子板を、6はケースを、7はパッキングを示す。

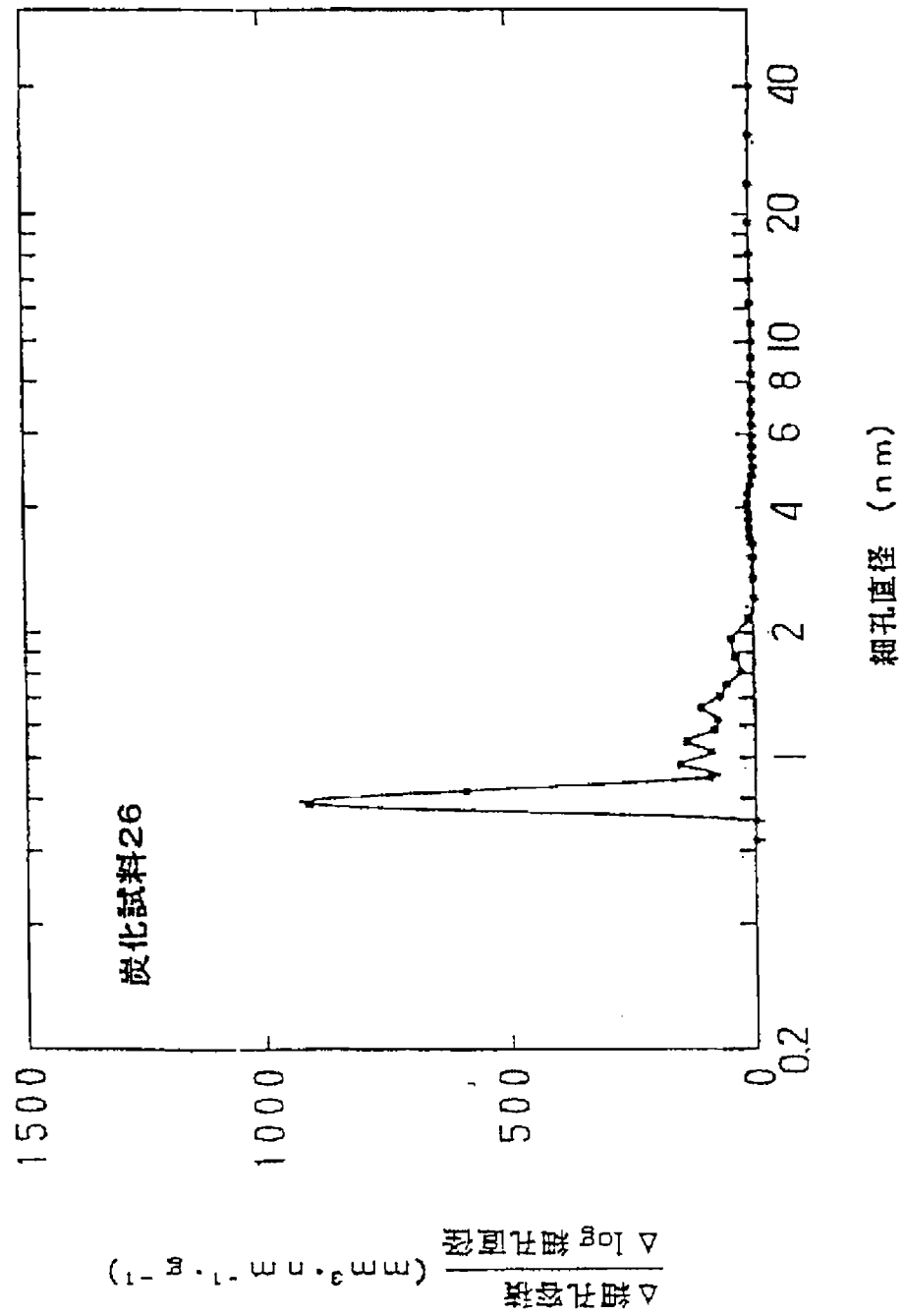
【図1】

第1図



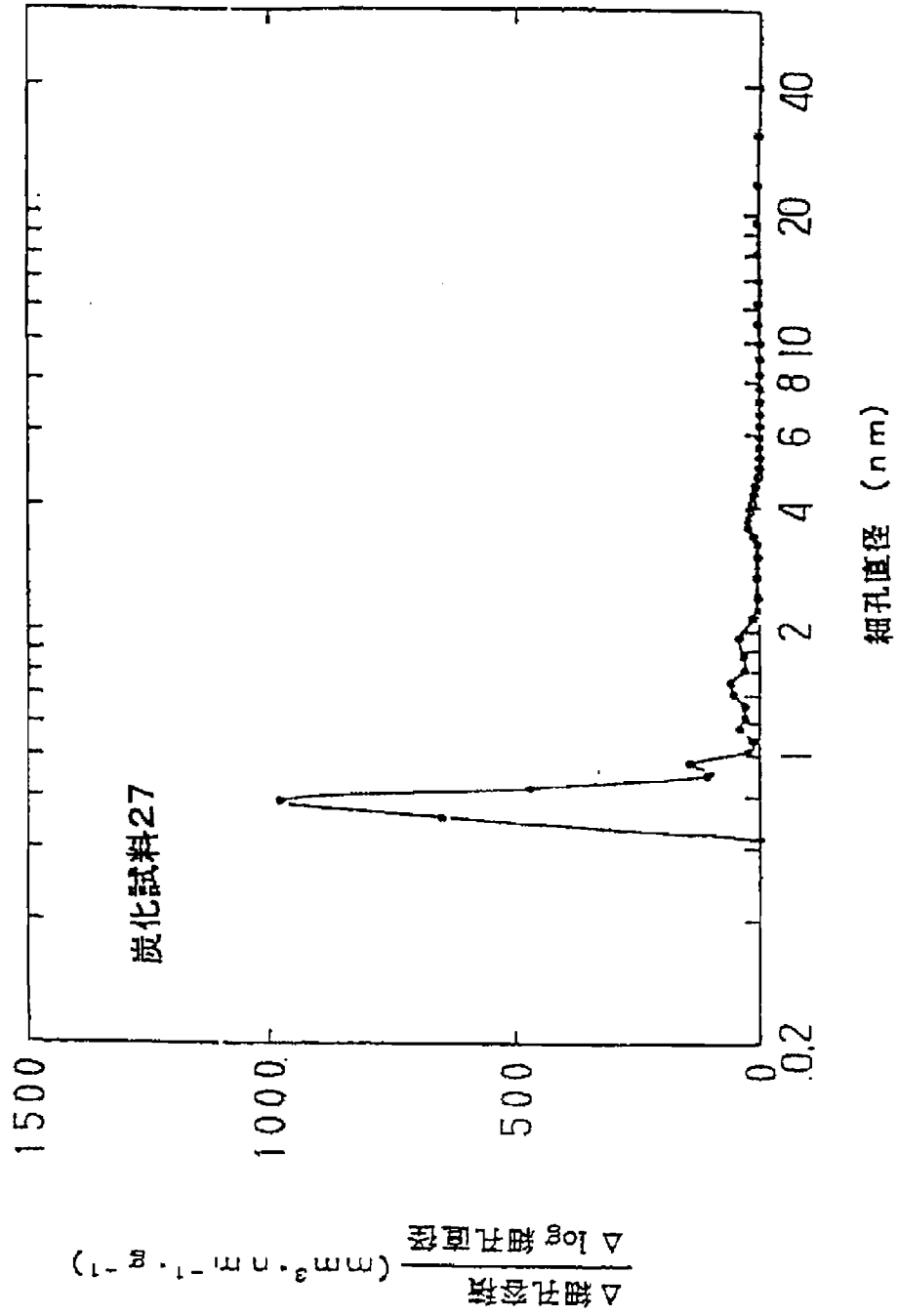
【図2】

第2図



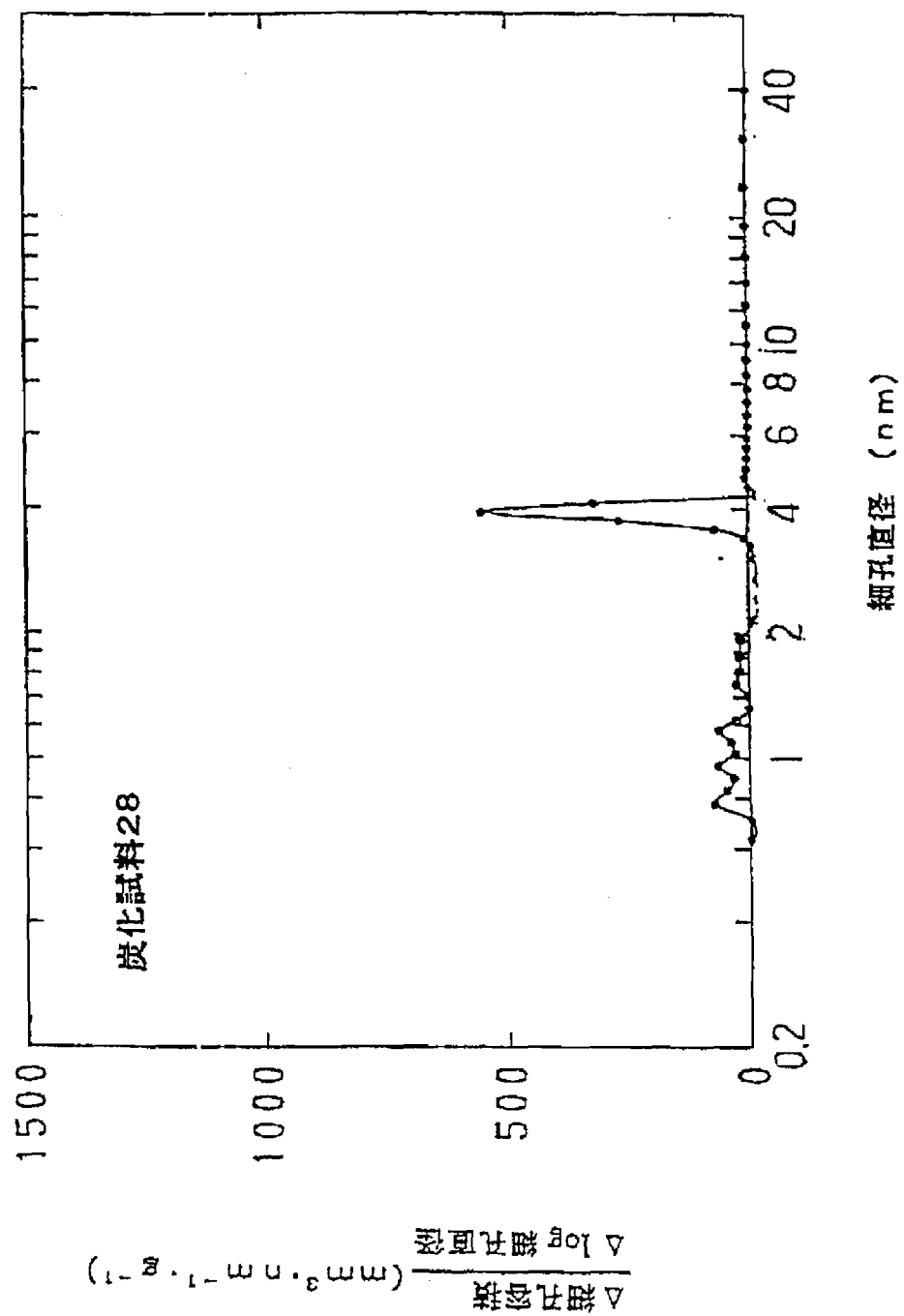
【図3】

第3図



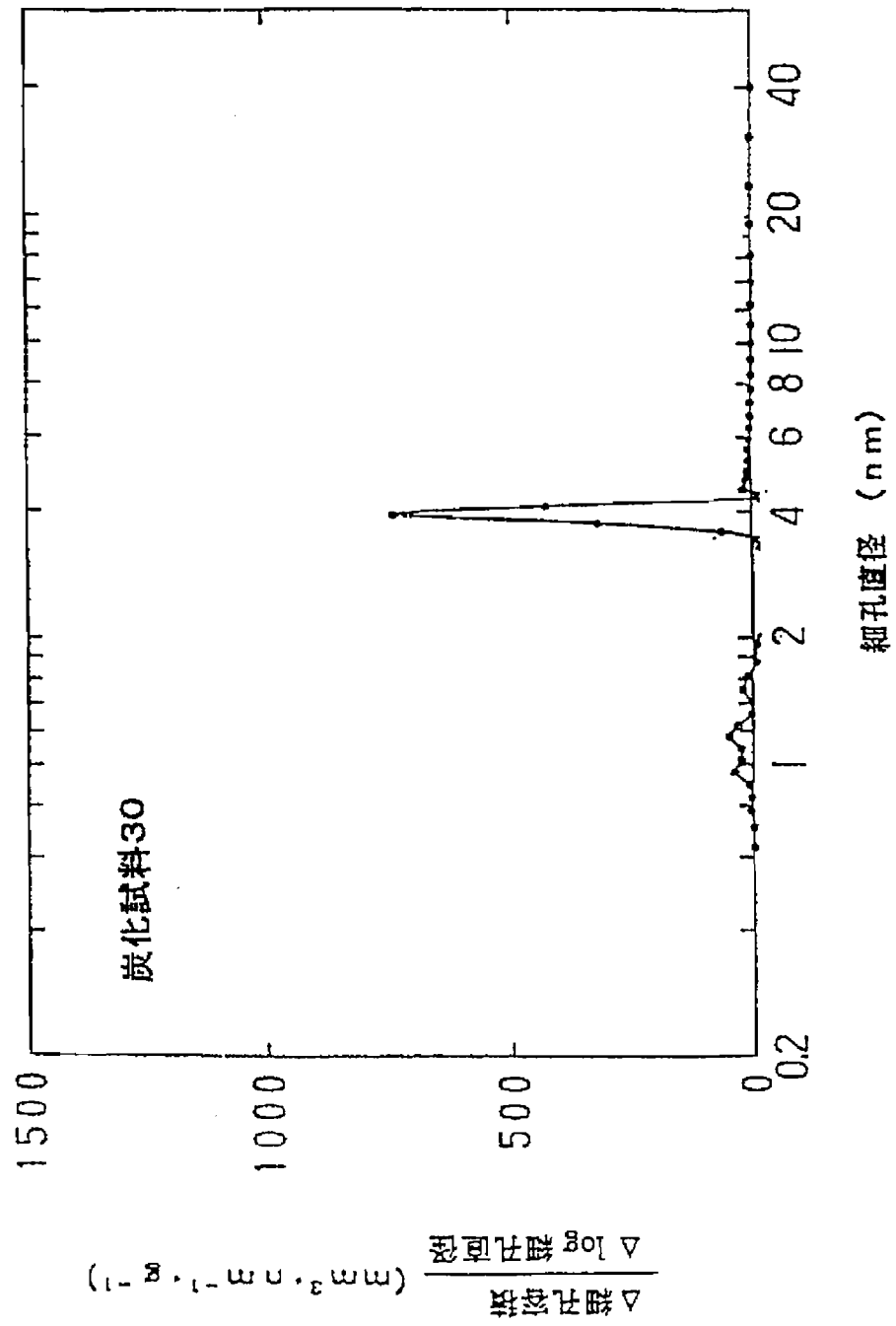
【図4】

第4図



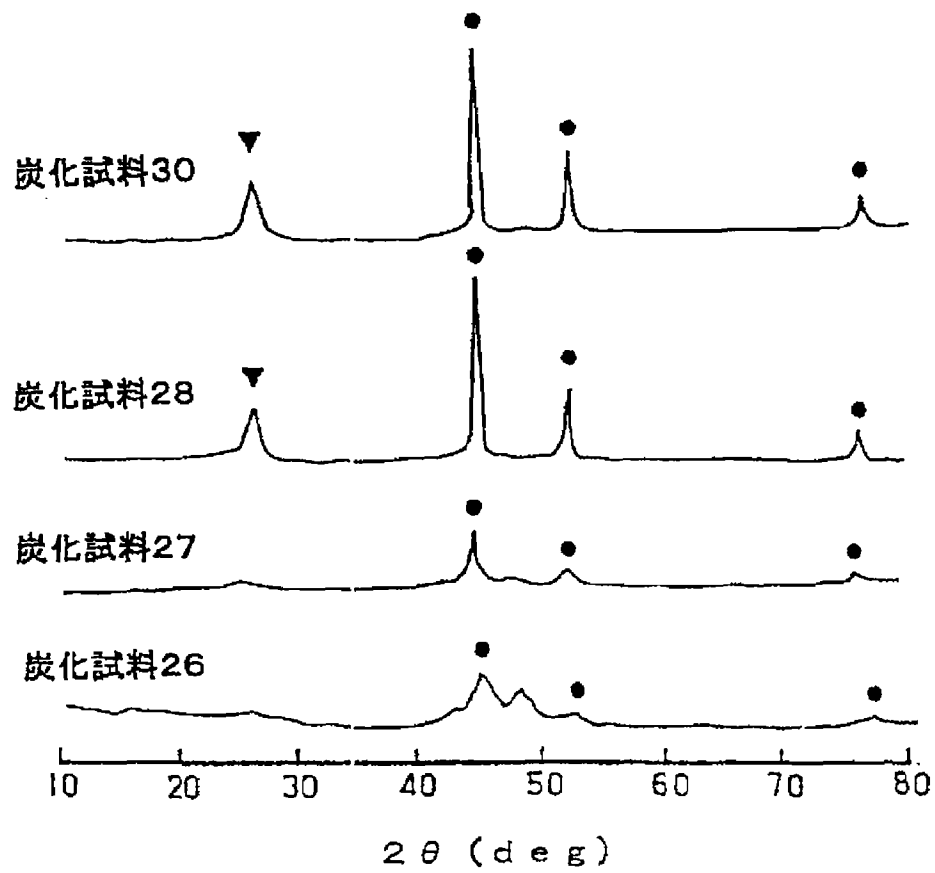
【図5】

第5図



【図6】

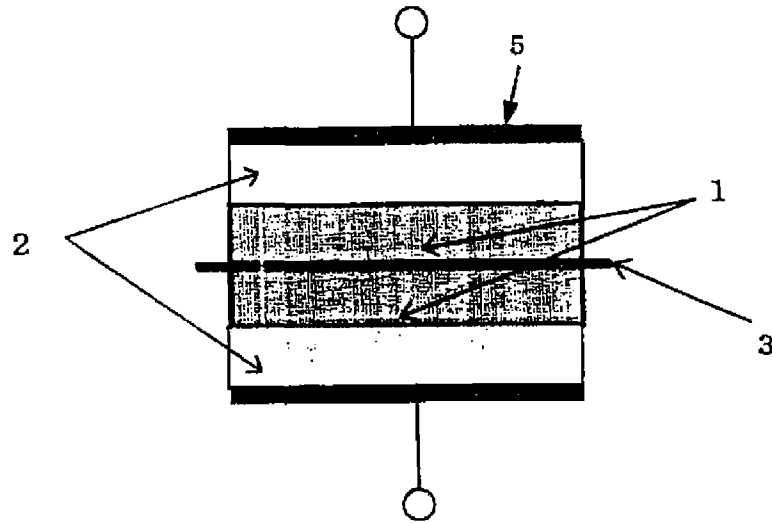
第6図



●は、Ni、▼はグラファイトのピークを示す。

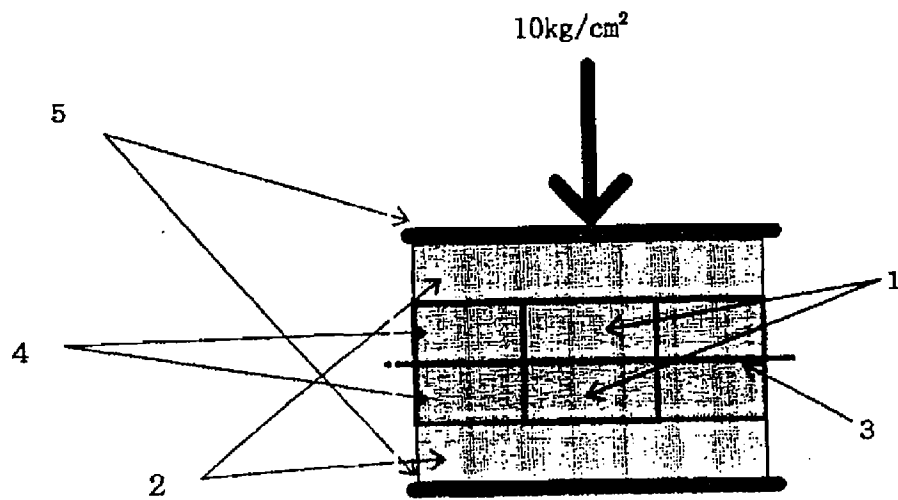
【図7】

第7図



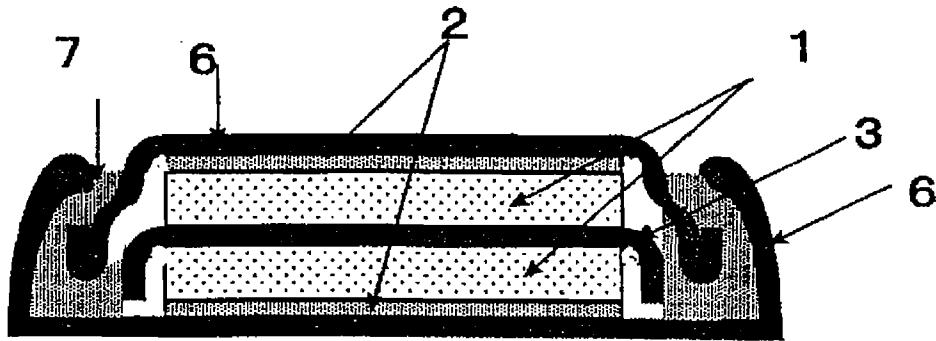
【図8】

第8図




【図9】

第9図



【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P99/04541	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ . H01G9/058, H01M12/08, H01M4/96			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁸ . H01G9/058, H01M12/08, H01M4/96			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年			
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	J P, 5-139712, A (興亜石油株式会社), 8. 6月. 1 993 (08. 06. 93), 特許請求の範囲, 【0015】, 【0039】~【0046】, 表1 (ファミリーなし)	1-3, 13, 14 4-12	
X Y	J P, 7-161588, A (日清紡績株式会社), 23. 6月. 1995 (23. 06. 95), 特許請求の範囲& E P, 6603 45, B1	1, 2, 13, 14 3-12	
X	J P, 10-172870, A (大阪瓦斯株式会社), 26. 6 月. 1998 (26. 06. 98), 特許請求の範囲, 【001 0】, 【0011】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 12-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに因する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
16. 11. 99		07.12.99	
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		桑原 清 	
		5 R 9375	
		電話番号 03-3581-1101 内線 3520	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04641

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-119614, A (三菱化学株式会社), 14. 5月. 1996 (14. 05. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 13, 14
Y	J P, 6-503924, A (モトローラ・インコーポレイテッド), 28. 4月. 1994 (28. 04. 94), 特許請求の範囲&EP, 564498, B1	4
Y A	J P, 10-172870, A (大阪瓦斯株式会社), 26. 6月. 1998 (26. 06. 98), 特許請求の範囲, 【0010】, 【0011】 (ファミリーなし)	4, 5 6-11
Y A	J P, 49-8753, A (松下電器産業株式会社), 25. 1月. 1974 (25. 01. 74), 第2頁左上欄第14行~右上欄第16行 (ファミリーなし)	4, 5 6-11
Y	J P, 9-67112, A (京セラ株式会社), 11. 3月. 1997 (11. 03. 97), 【0020】, 表3 (ファミリーなし)	1, 2, 13, 14
Y	J P, 55-12672, A (東芝レイ・オ・バック株式会社), 29. 1月. 1980 (29. 01. 80), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第12行~第3頁右上欄第5行 (ファミリーなし)	6, 12, 13
EX	J P, 10-335189, A (古河機械金属株式会社), 18. 12月. 1998 (18. 12. 98), 特許請求の範囲, 【0016】~【0026】 (ファミリーなし)	6, 10-12
A	J P, 10-149958, A (本田技研工業株式会社), 2. 6月. 1998 (02. 06. 98), 特許請求の範囲, 図2 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 9-275042, A (本田技研工業株式会社), 21. 10月. 1997 (21. 10. 97), 特許請求の範囲, 表1、2 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 4-163320, A (新日本製鐵株式会社), 8. 6月. 1992 (08. 06. 92), 第1頁右下欄第18行~第2頁左上欄第5行 (ファミリーなし)	1-14

フロントページの続き

(72)発明者 丸茂 千郷

日本国大阪府大阪市都島区友渕町1丁目5
番90号鐘紡株式会社内

(72)発明者 塩見 仁郎

日本国大阪府大阪市都島区友渕町1丁目5
番90号鐘紡株式会社内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。